

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-086669

(43)Date of publication of application : 28.03.2000

(51)Int.Cl. C07F 1/10
G03C 1/498

(21)Application number : 10-255063

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 09.09.1998

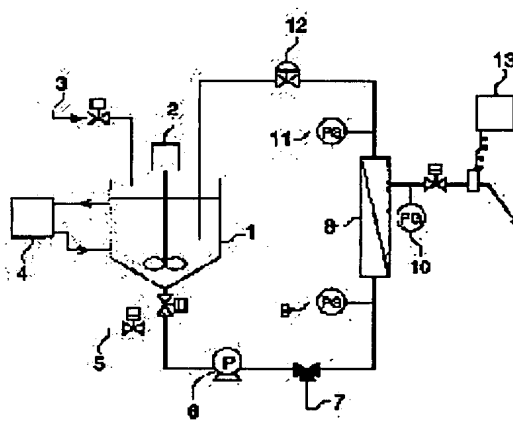
(72)Inventor : ITO SATOSHI

(54) PREPARATION OF ORGANIC SILVER SALT DISPERSION AND THERMALLY DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To readily obtain an organic silver dispersion that gives thermally developable photosensitive material that has excellent storage stability of the images by adding silver nitrate to an aqueous dispersion in which fine particles of an alkali salt of an organic acid are dispersed and removing an alkali nitrate as a by-product by means of a precision filtration membrane.

SOLUTION: After silver nitrate is added to an aqueous dispersion of fine particles of an alkali salt of an organic acid (preferably behenic or stearic acid) salt, an alkali nitrate as a by-product is removed by means of a precision filtration membrane. When the silver nitrate is added, particles of a silver halide may be admixed in the aqueous dispersion. For example, in a stock solution tank 1, after the silver nitrate is added to the aqueous dispersion, this dispersion is fed to a filtration unit 8 provided with a ceramic precision filtration membrane with a diaphragm pump 6 to remove the alkali nitrate together with the filtrated water. Further, pure water is added to the stock solution tank 1 in an amount of the same volume as that of the filtrated water, and this operation is repeated.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-86669
(P2000-86669A)

(43)公開日 平成12年3月28日(2000.3.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 7 F 1/10		C 0 7 F 1/10	2 H 1 2 3
G 0 3 C 1/498		G 0 3 C 1/498	4 H 0 4 8

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 18 頁)

(21)出願番号 特願平10-255063

(22)出願日 平成10年9月9日(1998.9.9)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 伊藤 聡

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 AB30

BC00 BC11 BC12 CB00 CB03

4H048 AA02 AA03 AB92 AC90 AD16

AD17 VA20 VA30 VA57 VB10

(54)【発明の名称】 有機銀塩分散物の調製方法及び熱現像感光材料

(57)【要約】

【課題】 熱現像感光材料に用いられる有機銀塩を容易に調製する方法、更には熱現像感光材料において、得られた画像の保存安定性の優れた有機銀塩を調製する方法を提供する。

【解決手段】 有機酸のアルカリ塩微粒子が分散した水系分散液中に硝酸銀を添加する有機銀塩分散物の調製方法であって、硝酸銀の添加により副生した硝酸アルカリを精密濾過膜によって除去することを特徴とする有機銀塩分散物の調製方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機酸のアルカリ塩微粒子が分散した水系分散液中に硝酸銀を添加する有機銀塩分散物の調製方法であって、硝酸銀の添加により副生した硝酸アルカリを精密濾過膜によって除去することを特徴とする有機銀塩分散物の調製方法。

【請求項 2】 精密濾過膜が、クロスフロー方式で用いられることを特徴とする請求項 1 に記載の有機銀塩分散物の調製方法。

【請求項 3】 有機酸のアルカリ塩微粒子と感光性ハロゲン化銀粒子が分散した水系分散液中に硝酸銀を添加する有機銀塩分散物の調製方法であって、硝酸銀の添加により副生した硝酸アルカリを精密濾過膜によって除去することを特徴とする有機銀塩分散物の調製方法。

【請求項 4】 精密濾過膜が、クロスフロー方式で用いられることを特徴とする請求項 3 に記載の有機銀塩分散物の調製方法。

【請求項 5】 有機銀塩の水系分散物に有機溶媒を添加して該有機銀塩の水層から有機溶媒層への層転換を行った後、該有機溶媒層及び水層を分離することを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の有機銀塩分散物の調製方法。

【請求項 6】 有機酸がベヘン酸、ステアリン酸又はアラキジン酸のうち少なくとも一つを含有すると共に、アルカリ水溶液が水酸化ナトリウム水溶液及び／又は水酸化カリウム水溶液であることを特徴とする請求項 1～5 の何れか 1 項に記載の有機銀塩分散物の調製方法。

【請求項 7】 支持体上に少なくとも有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤を含有する記録層を有する熱現像感光材料において、該記録層に含有する有機銀塩及び感光性ハロゲン化銀が、有機酸のアルカリ塩微粒子と感光性ハロゲン化銀粒子が分散した水系分散液中に硝酸銀を添加し、副生した硝酸アルカリを精密濾過膜によって除去する工程を経たことを特徴とする熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱現像感光材料に用いられる有機銀塩分散物の調製方法に関し、特に精密濾過膜を用いた有機銀塩分散物の調製方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在、製版及び医療現場におけるフィルム処理工程は、露光後、自動現像機を用い、現像液→定着液→水洗または安定化液→乾燥の順で処理を行ういわゆる WET 処理と呼ばれる工程が一般的である。しかし、この方式は液を使うことから作業性（重い、汚い、在庫管理）、環境（廃液の発生）の見地から改善を望まれてきた。

【0003】 これらを改善するものとして乾式銀塩感光材料がある。代表的なものとしては、米国特許第 3, 457, 075 号に開示された有機銀塩を用い、熱による反

応で画像を形成する熱現像感光材料がある。

【0004】 これらの熱現像感光材料は、前記有機銀塩、ハロゲン化銀及び還元剤を含有し、露光を受けたハロゲン化銀が触媒となって有機銀塩が還元剤により還元され銀画像を形成される。熱現像後は特別の後処理がないため、画像を形成する点では簡易であるが、材料中にはハロゲン化銀、有機銀塩及び還元剤がそのまま残っているため、画像の保存安定性が悪いと言う問題があった。

【0005】 そこで、これらの熱現像感光材においては、抑制剤或いは画像安定剤として種々の化合物が開発されてきている。しかしながら、いまだ十分なものではなかった。

【0006】 また、熱現像感光材料に用いられる有機銀塩としては、高級脂肪酸の銀塩が主に用いられてきている。これらの高級脂肪酸銀塩の調製方法としては、例えば、米国特許第 3, 457, 075 号には、高級脂肪酸を水及び有機溶剤の混合溶媒に溶解し、その中にアルカリを加えて、高級脂肪酸のアルカリ金属塩とし、更に、この中に硝酸銀水溶液を加えて、脂肪酸銀塩である有機銀塩分散物を得る方法が記載されている。

【0007】 また、有機溶剤を使わない方法として、英国特許第 1, 347, 350 号には、加熱溶解することにより、脂肪酸銀塩である有機銀塩分散物を得る方法が記載されている。

【0008】 いずれも、得られた水系有機銀塩分散物が粘調なもので、分散物より副生する硝酸アルカリを除去することが困難なものであった。

【0009】 そこで、特開平 8-234358 号には、限外濾過膜を用いて、有機銀塩分散物より、硝酸アルカリを除去する方法が記載されている。

【0010】 この方法により、粘調分散物より副生する水可溶性塩を除去することは可能であるが、濾過時間に長時間を要し、濾過に高圧を要し、又、フィルター材料の再生が困難で、コスト上大きな問題であった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、熱現像感光材料に用いられる有機銀塩を容易に調製する方法を提供するものであり、更には熱現像感光材料において、得られた画像の保存安定性の優れた有機銀塩を調製する方法を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】 前記課題は、以下の方法により解決することができた。

【0013】 (1) 有機酸のアルカリ塩微粒子が分散した水系分散液中に硝酸銀を添加する有機銀塩分散物の調製方法であって、硝酸銀の添加により副生した硝酸アルカリを精密濾過膜によって除去することを特徴とする有機銀塩分散物の調製方法。

【0014】 (2) 精密濾過膜が、クロスフロー方式で

用いられることを特徴とする(1)に記載の有機銀塩分散物の調製方法。

【0015】(3) 有機酸のアルカリ塩微粒子と感光性ハロゲン化銀粒子が分散した水系分散液中に硝酸銀を添加する有機銀塩分散物の調製方法であって、硝酸銀の添加により副生した硝酸アルカリを精密濾過膜によって除去することを特徴とする有機銀塩分散物の調製方法。

【0016】(4) 精密濾過膜が、クロスフロー方式で用いられることを特徴とする(3)に記載の有機銀塩分散物の調製方法。

【0017】(5) 有機銀塩の水系分散物に有機溶媒を添加して該有機銀塩の水層から有機溶媒層への層転換を行った後、該有機溶媒層及び水層を分離することを特徴とする(3)又は(4)に記載の有機銀塩分散物の調製方法。

【0018】(6) 有機酸がベヘン酸、ステアリン酸又はアラキジン酸のうち少なくとも一つを含有すると共に、アルカリ水溶液が水酸化ナトリウム水溶液及び／又は水酸化カリウム水溶液であることを特徴とする(1)～(5)の何れか1項に記載の有機銀塩分散物の調製方法。

【0019】(7) 支持体上に少なくとも有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤を含有する記録を有する熱現像感光材料において、該記録層に含有する有機銀塩及び感光性ハロゲン化銀が、有機酸のアルカリ塩微粒子と感光性ハロゲン化銀粒子が分散した水系分散液中に硝酸銀を添加し、副生した硝酸アルカリを精密濾過膜によって除去する工程を経たことを特徴とする熱現像感光材料。

【0020】以下、本発明について詳細に述べる。

【0021】本発明において有機銀塩は還元可能な銀源であり、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖(10～30、好ましくは15～25の炭素原子数)の脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環が好ましい。配位子が、4.0～10.0の銀イオンに対する総安定定数を有する有機又は無機の銀塩錯体も有用である。

【0022】好適な銀塩の例は、Research Disclosure第17029及び29963に記載されており、次のものがある：有機酸の塩(例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、アラキジン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の塩)；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩(例えば、1-(3-カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等)；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体(例えば、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等)、ヒドロキシ置換酸類(例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸)、チオエン類の銀塩又は錯体(例えば、3-(2-カルボキ

シエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-(チアゾリン-2-チオエン、及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン)、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体または塩；サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩；及びメルカプチド類の銀塩。好ましい銀源はベヘン酸銀、アラキジン酸および／またはステアリン酸である。

【0023】有機銀塩化合物は、有機酸のアルカリ金属塩と水溶性銀化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。

【0024】有機酸にアルカリ金属水酸化物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)を加えて有機酸アルカリ金属塩ソーブ(例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど)を作製した後に、コントロールダブルジェットにより、前記ソーブと硝酸銀などを添加して有機銀塩の水性分散物を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【0025】本発明においては、得られた有機銀塩分散物を図1に示す精密濾過装置に充填し、濾過処理を行うことにより、副生する硝酸カリウム等の塩を除去した有機銀塩分散物を得るものである。

【0026】本発明に用いられる精密濾過装置について、図1を用いて説明する。

【0027】図1に示した装置を用い、原液タンク1に純水及び有機酸を加え、加熱、溶解する。次に攪拌機2を高速で攪拌しながらアルカリ水溶液を添加し、有機酸塩溶液を得た。次に硝酸銀溶液を加え有機酸銀塩を得た。その後、副生した硝酸ソーダを除く為に、ダイヤフラムポンプ6により、セラミック精密濾過膜がセットされた濾過装置8に送液し、硝酸ソーダを濾過させた水と共に除去した。濾過水と同量の純水を原液タンク1に追加するという操作を繰り返して副生成塩類を除去した。最終的に濾過水の電導度が特定の電導度以下になるようにする。更に原液の濃縮化を行なう為に、純水の添加を中止して濾過をつづけた。最後に、濾過装置内に残留している原液を、加圧エア5により、原液タンク1内に押し出して回収する。以上の操作により有機酸銀の水系分散物を調製することができる。

【0028】本発明の方法により、短時間に有機銀塩の分散物を容易に調製することができる。また、本発明の方法により得られた有機銀塩を用いた熱現像感光材料は、画像形成後の画像保存安定性の優れたものであることがわかった。

【0029】本発明においては有機銀塩は平均粒径が1μm以下であり、かつ単分散であることが好ましい。有

10

20

30

40

50

機銀塩の平均粒径とは、有機銀塩の粒子が例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、有機銀塩粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。平均粒径は好ましくは $0.01\mu\text{m}$ ～ $0.8\mu\text{m}$ 、特に $0.05\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ が好ましい。また単分散とは、ハロゲン化銀の場合と同義であり、好ましくは単分散度が1～30である。本発明においては、有機銀塩が平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の単分散粒子であることがより好ましく、この範囲にすることで濃度の高い画像が得られる。

【0030】有機銀塩の単分散性を向上させるには、有機銀塩の調製に際して乾燥工程を経ないことが好ましい。即ち、乾燥工程で有機銀塩が再凝集を起こし、単分散性が劣化する。従って、有機銀塩の乾燥工程を経ないフラッシング法（水に懸濁している団体微粒子を有機溶媒層に移行させる操作）は有機銀塩の単分散性の向上においてより好ましい。

【0031】さらに有機銀塩は平板状粒子が全有機銀塩の60%以上有することが好ましい。

【0032】本発明において、好ましく用いられる平板状粒子とは平均粒径と平均厚さとの比、いわゆる下記式で表されるアスペクト比（ARと略記載する）が3以上のものをいう。

【0033】

$AR = \text{平均粒径}(\mu\text{m}) / \text{平均厚さ}(\mu\text{m})$

感光材料の失透性を防ぐためには、ハロゲン化銀及び有機銀塩の総量を銀量に換算して 1m^2 当たり $0.5\sim 2.2\text{g}$ であることが好ましい。この範囲にすることで硬調な画像が得られる。また、銀総量に対するハロゲン化銀の量は、重量比で50%以下、特に好ましくは25%以下、さらに好ましくは $0.1\sim 1.5\%$ の範囲である。ハロゲン化銀は如何なる方法で有機銀塩分散物に添加してもよいが、ハロゲン化銀は有機銀塩に近接するように配置することが好ましい。

【0034】有機銀塩微粒子の形状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶が好ましい。感光性ハロゲン化銀感光材料でよく知られているように、銀塩の結晶粒子のサイズとその被覆力の間に存在する反比例の関係は本発明の熱現像感光材料においても成立する。即ち、熱現像感光材料の画像形成部である有機銀塩粒子が大きいと被覆力が小さく、画像濃度が低くなることを意味することから有機銀塩粒子のサイズを小さくすることが必要である。

【0035】本発明の有機銀塩粒子の短軸は $0.01\sim 0.20\mu\text{m}$ 、長軸は $0.10\sim 5.0\mu\text{m}$ が好ましく、短軸 $0.01\sim 0.15\mu\text{m}$ 、長軸 $0.10\sim 4.0\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0036】有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散率とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれの平均で割った値の百分率で表される。好ましい単分散率は100%以下、

より好ましくは80%以下、さらに好ましくは50%以下である。

【0037】有機銀塩粒子の形状の測定方法としては、有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩粒子の体積荷重平均直径の標準偏差を求める方法があり、この場合、体積荷重平均直径で割った値の百分率（変動係数）が、好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、さらに好ましくは50%以下である。

【0038】測定方法としては、例えば溶液中に分散した有機銀塩粒子にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関係数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積荷重平均直径）から求めることができる。

【0039】本発明の熱現像感光材料における有機銀塩、特に有機酸銀の塗布量は熱現像写真感光材料 1m^2 当たり $0.5\sim 5.0\text{g}$ が好ましく、さらには $1.0\sim 3.0\text{g}$ が好ましい。

【0040】有機酸銀の塗布量 $0.5/\text{m}^2$ 未満では感度が不足し、 $5.0\text{g}/\text{m}^2$ を越えると失透性を失い硬調な画像が得られない。

【0041】本発明のアルカリ金属塩微粒子に用いられるアルカリとしては水酸化カリウム、水酸化ナトリウムが好ましい。

【0042】本発明の有機銀塩分散物の調製は、水系で有機銀塩を形成させ精密濾過膜による脱塩する方法、有機銀塩分散物の調製において、乾燥工程を経ないフラッシング法がある。

【0043】フラッシング法で用いられる有機溶媒は、 20°C における水への溶解度が5wt%以下であることが好ましい。

【0044】フラッシング法を用いた場合の有機銀塩分散物の製造法としては、有機酸のアルカリ塩微粒子が分散した水系分散液中に、硝酸銀を添加して有機銀塩の水系分散物を調製する。その後、水系分散物を攪拌しながら現像温度以下の沸点を有する有機溶媒をゆっくり添加後、攪拌を止めて静置し、水系分散物中に含まれていた有機銀塩を水系の層から有機溶媒層へ移行させ、水層を分離して有機銀塩分散物を得る。

【0045】本発明の有機銀塩分散物の調製に用いられる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、アセトン、クロロホルム、トルエン、シクロヘキサン、酢酸 s -ブチル、酢酸 n -ブチル、メチルイソブチルケトン等が挙げられるが、 20°C における水への溶解度が5wt%以下であるという条件からトルエン、シクロヘキサン、酢酸 s -ブチル、酢酸 n -ブチル、メチルイソブチルケトン等が好ましく、特に好ましくは酢酸 s -ブチル、酢酸 n -ブチル、メチルイソブチルケトン等である。

【0046】本発明の 20°C における水への溶解度が5

wt %以下である有機溶媒としては以下のものを挙げることができる。

酢酸s-ブチル	沸点	112.3℃	水への溶解度	0.6wt %
酢酸n-ブチル	沸点	126.1℃	水への溶解度	1.0wt %
シクロヘキサン	沸点	80.0℃	水への溶解度	不溶
トルエン	沸点	112.3℃	水への溶解度	不要
メチルイソブチルケトン	沸点	116.2℃	水への溶解度	難溶

本発明の熱現像感光材料の記録層には光センサーとして機能するハロゲン化銀粒子を含有する。該ハロゲン化銀粒子は、画像形成後の白濁を低く抑えるため及び良好な画質を得るため、平均粒子サイズが小さい方が好ましく、平均粒子サイズ0.1μm以下、より好ましくは0.01~0.1μm、特に0.02~0.08μmが好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、正常晶でない場合、例えば球状、棒状又は平板状の粒子の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等の球を考えたときの直径をいう。

【0048】ハロゲン化銀粒子は単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる単分散度が40%以下をいう。更に好ましくは30%以下であり、特に好ましくは20%以下となる粒子である。

【0049】単分散度=(粒径の標準偏差)/(粒径の平均値)×100

ハロゲン化銀粒子の形状については、特に制限はないが、ミラー指数〔100〕面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。ミラー指数〔100〕面の比率は増感色素の吸着における〔111〕面と〔100〕面との吸着依存性を利用したT. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985)により求めることができる。

【0050】また、もう一つの好ましいハロゲン化銀の形状は平板状粒子である。ここでいう平板状粒子とは、投影面積の平方根を粒径rμmとして垂直方向の厚みhμmとした場合のアスペクト比=r/hが3以上のものをいう。その中でも好ましくはアスペクト比が3以上50以下である。また粒径は0.1μm以下であることが好ましく、さらに0.01~0.08μmが好ましい。これらは米国特許第5,264,337号、第5,314,798号、第5,320,958号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。

【0051】ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。

【0052】本発明に用いられるハロゲン化銀としては、P. Glafkides著Chimie et Physique Photographique (Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Duf

* 【0047】

*

10

20

30

40

50

fin著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press刊、1966年)、V. L. Zelickman et al著Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press刊、1964年)等に記載された乳剤調製法を用いて調製することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形成としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等のいずれを用いてもよい。このハロゲン化銀はいかなる方法で画像形成層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀は還元可能な銀源に近接するように配置する。又、ハロゲン化銀は有機酸銀とハロゲンイオンとの反応による有機酸銀中の銀の一部又は全部をハロゲン化銀に変換することによって調製してもよいし、ハロゲン化銀を予め調製しておき、これを有機銀塩を調製するための溶液に添加してもよく、又はこれらの方法の組み合わせも可能であるが、後者が好ましい。一般にハロゲン化銀は有機銀塩に対して0.75~30重量%の量で含有することが好ましい。

【0053】本発明に用いられるハロゲン化銀には、元素周期律表の6族から10族に属する金属のイオン又は錯体イオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましい。

【0054】これらの金属は錯体の形でハロゲン化銀に導入できる。本発明においては、遷移金属錯体は、下記一般式で表される6配位錯体が好ましい。

【0055】一般式 [ML₆]ⁿ

式中、Mは元素周期表の6~10族の元素から選ばれる遷移金属、Lは架橋配位子、mは0、一、二又は三を表す。Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲン化物(弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物)、シア化物、シアナート、チオシアナート、セレノシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つ又は二つを占めることが好ましい。Lは同一でもよく、また異なっているもよい。

【0056】Mとして特に好ましい具体例は、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)、イ

リジウム (Ir) 及びオスミウム (Os) である。

【0057】以下に遷移金属配位錯体の具体例を示す。

【0058】

- 1: $[\text{RhCl}_6]^{3-}$
- 2: $[\text{RuCl}_6]^{3-}$
- 3: $[\text{ReCl}_6]^{3-}$
- 4: $[\text{RuBr}_6]^{3-}$
- 5: $[\text{OsCl}_6]^{3-}$
- 6: $[\text{CrCl}_6]^{2-}$
- 7: $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 8: $[\text{RuBr}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$
- 9: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4]^{-}$
- 10: $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$
- 11: $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 12: $[\text{Re}(\text{NO})\text{CN}_5]^{2-}$
- 13: $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}(\text{CN})_4]^{2-}$
- 14: $[\text{Rh}(\text{NO})_2\text{Cl}_4]^{-}$
- 15: $[\text{Rh}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4]^{-}$
- 16: $[\text{Ru}(\text{NO})\text{CN}_5]^{2-}$
- 17: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- 18: $[\text{Rh}(\text{NS})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 19: $[\text{Os}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 20: $[\text{Cr}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 21: $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{-}$
- 22: $[\text{Os}(\text{NS})\text{Cl}_4(\text{TeCN})]^{2-}$
- 23: $[\text{Ru}(\text{NS})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 24: $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_4(\text{SeCN})]^{2-}$
- 25: $[\text{Os}(\text{NS})\text{Cl}(\text{SCN})_4]^{2-}$
- 26: $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$

これらの金属のイオン又は錯体イオンは一種類でもよいし、同種の金属及び異種の金属を二種以上併用してもよい。これらの金属のイオン又は錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-9} ~ 1×10^{-2} モルが適当であり、好ましくは 1×10^{-8} ~ 1×10^{-4} モルである。これらの金属のイオン又は錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加する。添加に際しては、数回に渡って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭63-29603号、特開平2-306236号、同3-167545号、同4-76534号、同6-110146号、同5-273683号等に記載されている様に粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。好ましくは粒子内部に分布をもたせることができる。これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶

媒(例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類)に溶解して添加することができるが、例えば金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の水溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオン又は錯体イオンをドーピングしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熟成時途中もしくは終了時又は化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0059】本発明においては、感光性ハロゲン化銀粒子は粒子形成後に脱塩してもしなくてもよいが、脱塩を施す場合、ヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができる。

【0060】本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては当業界でよく知られているように硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法を用いることができる。また金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を用いることができる。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物を用いることができるが、特開平7-128768号等に記載の化合物を使用することができる。テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P=Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。貴金属増感法に好ましく用いられる化合物としては例えば塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレンナイド、あるいは米国特許2,448,060号、英国特許618,061号などに記載されている化合物を好ましく用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミ

ノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0061】本発明においては感光材料の失透を防ぐためには、ハロゲン化銀及び有機銀塩の総量は、銀量に換算して1m²当たり0.5g以上2.2g以下であることが好ましい。この範囲にすることで硬調な画像が得られる。また銀総量に対するハロゲン化銀の量は、重量比で50%以下、好ましくは25%以下、更に好ましくは0.1%～15%の間である。このハロゲン化銀はいかなる方法で有機銀塩分散物に添加されてもよく、このときハロゲン化銀は有機銀塩に近接するように配置することが好ましい。

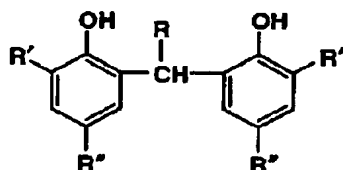
【0062】本発明の熱現像感光材料には還元剤を内蔵させることが好ましい。好適な還元剤の例は、米国特許第3,770,448号、同第3,773,512号、同第3,593,863号、及びResearch Disclosure第17029及び29963に記載されており、次のものがある。アミノヒドロキシシクロアルケノン化合物（例えば、2-ヒドロキシピペリジノ-2-シクロヘキセノン）；還元剤の前駆体としてアミノリダクトン類（reductones）エステル（例えば、ピペリジノヘキソースリダクトンモノアセテート）；N-ヒドロキシ尿素誘導体（例えば、N-p-メチルフェニル-N-ヒドロキシ尿素）；アルデヒド又はケトンのヒドラゾン類（例えば、アントラセンアルデヒドフェニルヒドラゾン）；ホスファールアミドフェノール類；ホスファールアミドアニリン類；ポリヒドロキシベンゼン類（例えば、ヒドロキノン、t-ブチル-ヒドロキ*

* ノン、イソプロピルヒドロキノン及び（2,5-ジヒドロキシフェニル）メチルスルホン）；スルフヒドロキサム酸類（例えば、ベンゼンスルフヒドロキサム酸）；スルホンアミドアニリン類（例えば、4-（N-メタンスルホンアミド）アニリン）；2-テトラゾリルチオヒドロキノン類（例えば、2-メチル-5-（1-フェニル-5-テトラゾリルチオ）ヒドロキノン）；テトラヒドロキノキサリン類（例えば、1,2,3,4-テトラヒドロキノキサリン）；アミドオキシシン類；アジン類（例えば、脂肪族カルボン酸アリールヒドラザイド類とアスコルビン酸の組み合わせ）；ポリヒドロキシベンゼンとヒドロキシルアミンの組み合わせ、リダクトン及び／又はヒドラジン；ヒドロキサン酸類；アジン類とスルホンアミドフェノール類の組み合わせ；α-シアノフェニル酢酸誘導体；ビス-β-ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体の組み合わせ；5-ピラゾロン類；スルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダネン-1,3-ジオン等；クロマン；1,4-ジヒドロピリジン類（例えば、2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジン）；ビスフェノール類（例えば、ビス（2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル）メタン、ビス（6-ヒドロキシ-m-トリ）メシトール（mesitol）、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、4,5-エチリデン-ビス（2-t-ブチル-6-メチル）フェノール）、紫外線感応性アスコルビン酸誘導体及び3-ピラゾリドン類。中でも特に好ましい還元剤はヒンダードフェノール類である。ヒンダードフェノール類としては下記一般式（A）で表される化合物が挙げられる。

【0063】

【化1】

一般式(A)



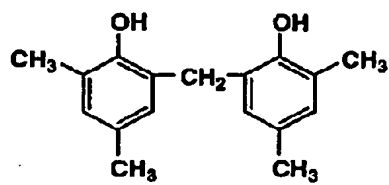
【0064】式中、Rは水素原子、又は炭素原子数1～10のアルキル基（例えば、-C₄H₉、2,4,4-トリメチルペンチル）を表し、R'及びR''は炭素原子数1～5のアルキル基（例えば、メチル、エチル、t-ブチル）を表す。

【0065】一般式（A）で表される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は、以下の化合物に限定されるものではない。

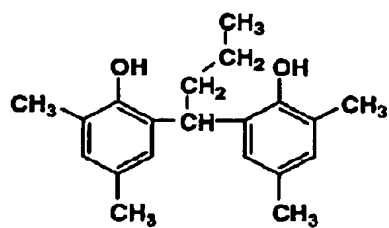
【0066】

【化2】

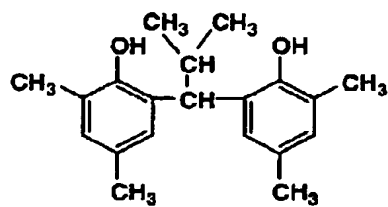
A-1



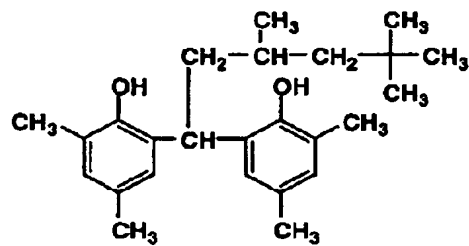
A-2



A-3



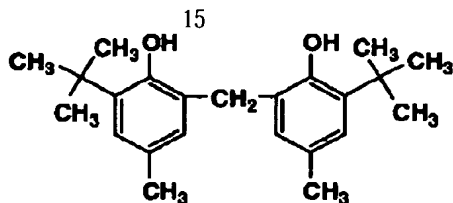
A-4



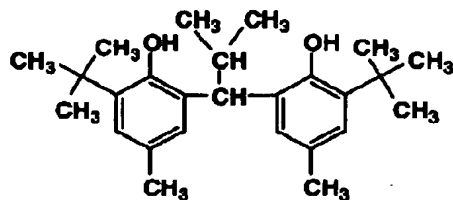
【0067】

【化3】

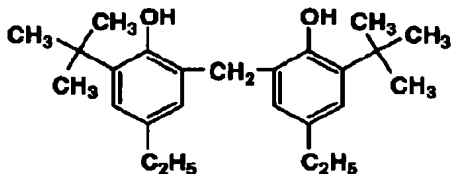
A-5



A-6



A-7



【0068】前記一般式(A)で表される化合物を始めとする還元剤の使用量は好ましくは銀1モル当り 1×10^{-2} ～10モル、特に 1×10^{-2} ～1.5モルである。

【0069】本発明の熱現像感光材料中にはかぶり防止剤が含まれて良い。最も有効なかぶり防止剤として知られているものは水銀イオンである。感光材料中にかぶり防止剤として水銀化合物を使用することについては、例えば米国特許第3,589,903号に開示されている。しかし、水銀化合物は環境的に好ましくない。非水銀かぶり防止剤としては例えば米国特許第4,546,075号及び同第4,452,885号及び特開昭59-57234号に開示されている様なかぶり防止剤が好ましい。

【0070】特に好ましい非水銀かぶり防止剤は、米国特許第3,874,946号及び同第4,756,999号に開示されているような化合物、 $-C(X_1)$

$(X_2)(X_3)$ (ここで X_1 及び X_2 はハロゲンで X_3 は水素又はハロゲン)で表される1以上の置換基を備えたヘテロ環状化合物である。好適なかぶり防止剤の例としては、特開平9-288328号段落番号〔0030〕

～〔0036〕に記載されている化合物等が好ましく用いられる。またもう一つの好ましいかぶり防止剤の例としては特開平9-90550号段落番号〔0062〕～〔0063〕に記載されている化合物である。さらにその他の好適なかぶり防止剤は米国特許第5,028,523号及び英国特許出願第92221383.4号、同第9300147.7号、同第9311790.1号に開示されている。

【0071】本発明の熱現像感光材料には、現像後の銀色調を改良する目的で色調剤を添加することが好ましい。好適な色調剤の例はResearch Disclosure第17029号に開示されており、次のものがある。

【0072】イミド類 (例えば、フタルイミド)；環状イミド類、ピラゾリン-5-オン類、及びキナゾリノン (例えば、スクシンイミド、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリン及び2,4-チアゾリジンジオン)；ナフタールイミド類 (例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタールイミド)；コバルト錯体 (例えば、コバルトのヘキサミントリフルオロアセテート)、メルカプタン類 (例えば、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール)；N-(アミノメチル)アリールジカルボキシイミド類 (例えば、N-(ジメチルアミノメチル)フタルイミド)；ブロックされたピラゾール類、イソチウロニウム (isothiuonium) 誘導体及びある種の光漂白剤の組み合わせ (例えば、N,N'-ヘキサメチレン(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジオキサオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)、及び2-(トリプロモメチルスルホニル)ベンゾチアゾールの組み合わせ)；メロシアン染料 (例えば、3-エチル-5-((3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン(ベンゾチアゾリニリデン))-1-メチルエチリデン)-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン)；フタラジノン、フタラジノン誘導体又はこれらの誘導体の金属塩 (例えば、4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメチルオキシフタラジノン、及び2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン)；フタラジノンとスルフィン酸誘導体の組み合わせ (例えば、6-クロロフタラジノン+ベンゼンスルフィン酸ナトリウム又は8-メチルフタラジノン+p-トリスルホン酸ナトリウム)；フタラジン+フタル酸の組み合わせ；フタラジン(フタラジンの付加物を含む)とマレイン酸無水物、及びフタル酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸又はo-フェニレン酸誘導体及びその無水物 (例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物)から選択される少なくとも1つの化合物との組み合わせ；キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体；ベンズオキサジ

ン-2, 4-ジオン類(例えば、1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオン);ピリミジン類及び不斉トリアジン類(例えば、2, 4-ジヒドロキシピリミジン)、及びテトラアザペンタレン誘導体(例えば、3, 6-ジメルカプト-1, 4-ジフェニル-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン)。好ましい色調剤としてはフタラゾン又はフタラジンである。

【0073】本発明の熱現像感光材料には、例えば特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号、米国特許第4, 639, 414号、同第4, 740, 455号、同第4, 741, 966号、同第4, 751, 175号、同第4, 835, 096号に記載された増感色素が使用できる。本発明に使用される有用な増感色素は例えばResearch Disclosure Item 17643IV-A項(1978年12月p. 23)、同Item 1831X項(1978年8月p. 437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種スキャナー光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。例えば特開平9-34078号、同9-54409号、同9-80679号記載の化合物が好ましく用いられる。

【0074】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0075】本発明にメルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでも良いが、Ar-SM、Ar-S-S-Arで表されるものが好ましい。式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンウムまたはテルリウム原子を有する芳香環または縮合芳香環である。好ましくは、複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン(例えば、BrおよびCl)、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)およびアルコキシ(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)からなる置換基群から選択されるものを有してもよい。メルカプト置換複素芳香族化合物としては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾ

チアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンゾチアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0076】本発明においては、感光性層側にマツト剤を含有することが好ましく、熱現像後の画像の傷つき防止のためには感光材料の表面にマツト剤を配することが好ましく、そのマツト剤を乳剤層側の全バインダーに対し、重量比で0.5~30%含有することが好ましい。

【0077】本発明において用いられるマツト剤の材質は、有機物及び無機物のいずれでもよい。例えば、無機物としては、スイステ許第330, 158号等に記載のシリカ、仏国特許第1, 296, 995号等に記載のガラス粉、英国特許第1, 173, 181号等に記載のアルカリ土類金属又はカドミウム、亜鉛等の炭酸塩、等をマツト剤として用いることができる。有機物としては、米国特許第2, 322, 037号等に記載の澱粉、ベルギー特許第625, 451号や英国特許第981, 198号等に記載された澱粉誘導体、特公昭44-3643号等に記載のポリビニルアルコール、スイステ許第330, 158号等に記載のポリスチレン或いはポリメタアクリレート、米国特許第3, 079, 257号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3, 022, 169号等に記載されたポリカーボネートの様な有機マツト剤を用いることができる。

【0078】マツト剤の形状は、定形、不定形どちらでも良いが、好ましくは定形で、球形が好ましく用いられる。マツト剤の大きさはマツト剤の体積を球形に換算したときの直径で表される。本発明においてマツト剤の粒径とはこの球形換算した直径のことを示すものとする。

【0079】本発明に用いられるマツト剤は、平均粒径が0.5 μ m~10 μ mであることが好ましく、更に好ましくは1.0 μ m~8.0 μ mである。又、粒子サイズ分布の変動係数としては、50%以下であることが好ましく、更に好ましくは40%以下であり、特に好ましくは30%以下となるマツト剤である。

【0080】ここで、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の式で表される値である。

$$\frac{(\text{粒径の標準偏差})}{(\text{粒径の平均値})} \times 100$$

本発明に係るマツト剤は任意の構成層中に含むことができるが、本発明の目的を達成するためには好ましくは感光性層以外の構成層であり、更に好ましくは支持体から見て最も外側の層である。

【0082】本発明に係るマツト剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であってもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマツト剤を

噴霧する方法を用いてもよい。また複数の種類のマツト剤を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。

【0083】本発明においては帯電性を改良するために金属酸化物および／または導電性ポリマーなどの導電性化合物を構成層中に含ませることができる。これらはいずれの層に含有させてもよいが、好ましくは下引層、バック層、感光性層と下引の間の層などに含まれる。

【0084】本発明においては米国特許第5,244,773号カラム14～20に記載された導電性化合物が好ましく用いられる。

【0085】各種の添加剤は感光性層、非感光性層、またはその他の構成層のいずれに添加しても良い。本発明の熱現像感光材料には上述した以外に例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。これらの添加剤及び上述したその他の添加剤はResearch Disclosure Item17029(1978年6月p.9～15)に記載されている化合物を好ましく用いることができる。

【0086】本発明の熱現像感光材料に好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。親水性でも非親水性でもよい。また感光材料の表面を保護したり擦り傷を防止するために、感光性層の外側に非感光性層を有することができる。これらの非感光性層に用いられるバインダーは感光性層に用いられるバインダーと同じ種類でも異なった種類でもよい。

【0087】本発明においては、熱現像の速度を速めるために感光性層のバインダー量が $1.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。さらに好ましくは $1.7 \sim 8 \text{ g/m}^2$ である。 1.5 g/m^2 未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

【0088】本発明で用いられる支持体は現像処理後の画像の変形を防ぐためにプラスチックフィルム(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド、ナイロン、セルローストリアセテート、ポ

リエチレンナフタレート)であることが好ましい。

【0089】その中でも好ましい支持体としては、ポリエチレンテレフタレート(以下PETと略す)及びシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を含むプラスチック(以下SPSと略す)の支持体が挙げられる。支持体の厚みとしては $50 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $70 \sim 180 \mu\text{m}$ である。

【0090】また熱処理したプラスチック支持体を用いることもできる。採用するプラスチックとしては、前記のプラスチックが挙げられる。支持体の熱処理とはこれらの支持体を製膜後、感光性層が塗布されるまでの間に、支持体のガラス転移点より 30°C 以上高い温度で、好ましくは 35°C 以上高い温度で、更に好ましくは 40°C 以上高い温度で加熱することがよい。但し、支持体の融点を越えた温度で加熱しては本発明の効果は得られない。

【0091】次に用いられるプラスチックについて説明する。

【0092】PETはポリエステル成分が全てポリエチレンテレフタレートからなるものであるが、ポリエチレンテレフタレート以外に、酸成分としてテレフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、イソフタル酸、プチレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジピン酸等と、グリコール成分としてエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、シクロヘキサジメタノール等との変性ポリエステル成分が全ポリエステルの10モル%以下含まれたポリエステルであってもよい。

【0093】SPSは通常のポリスチレン(アタクチックポリスチレン)と異なり立体的に規則性を有したポリスチレンである。SPSの規則的な立体規則性構造部分をラセモ連鎖といい、2連鎖、3連鎖、5連鎖、あるいはそれ以上と規則的な部分がより多くあることが好ましく、本発明において、ラセモ連鎖は、2連鎖で85%以上、3連鎖で75%以上、5連鎖で50%以上、それ以上の連鎖で30%以上であることが好ましい。SPSの重合は特開平3-131843号明細書記載の方法に準じて行うことができる。

【0094】本発明に係る支持体の製膜方法及び下引製造方法は公知の方法を用いることができるが、好ましくは、特開平9-50094号の段落〔0030〕～〔0070〕に記載された方法を用いることである。

【0095】本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理にて写真画像を形成するもので、還元可能な銀源(有機銀塩)、感光性ハロゲン化銀、還元剤及び必要に応じて銀の色調を抑制する色調剤を通常(有機)バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している熱現像感光材料であることが好ましい。本発明の熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温(例えば、 $80^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$)に加熱することで現像される。加熱すること

10

20

30

40

50

機銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしで進行する。

【0096】本発明の熱現像感光材料は支持体上に少なくとも一層の感光性層を有している。支持体の上に感光性層のみを形成しても良いが、感光性層の上に少なくとも1層の非感光性層を形成することが好ましい。感光性層に通過する光の量又は波長分布を制御するために感光性層と同じ側にフィルター染料層および／又は反対側にアンチハレーション染料層、いわゆるバックング層を形成しても良いし、感光性層に染料又は顔料を含ませても良い。用いられる染料としては所望の波長範囲で目的の吸収を有するものであればいかなる化合物でも良いが、例えば特開昭59-6481号、特開昭59-182436号、米国特許第4,271,263号、同第4,594,312号、欧州特許公開533008号、同652473号、特開平2-216140号、同4-348339号、同7-191432号、同7-301890号などに記載の化合物が好ましく用いられる。

【0097】またこれらの非感光性層には前記のバインダーやマト剤を含有することが好ましく、さらにポリシロキサン化合物やワックスや流動パラフィンのようなスベリ剤を含有してもよい。

【0098】感光性層は複数層にしても良く、また階調の調節のため感度を高感層／低感層又は低感層／高感層にしても良い。

【0099】熱現像感光材料の詳細は前述のとおり例えば米国特許第3,152,904号、同第3,457,075号、及びD. モーガン (Morgan) による「ドライシルバ写真材料 (Dry Silver Photographic Material)」やD. モーガン (Morgan) とB. シェリー (Shelly) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第2頁、1969年) 等) に開示されている。その中でも本発明においては、感光材料を80~140℃で熱現像することで画像を形成させ、定着を行わないことが特徴である。そのため、未露光部に残ったハロゲン化銀や有機銀塩は除去されずにそのまま感光材料中に残る。

【0100】本発明においては、熱現像処理した後の、

400nmにおける支持体を含んだ感光材料の光学透過濃度が0.2以下であることが好ましい。

【0101】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0102】実施例1

図1に示した装置を用い、下記のようにしてベヘン酸銀の水系分散物を得た。9.5リットルの純水にベヘン酸324g、アラキジン酸99g、ステアリン酸56gを90℃で溶解した。次に高速で攪拌しながら1.5Mの水酸化ナトリウム水溶液980mlを添加した。次に濃硝酸9.3mlを加えた後、55℃に冷却して30分攪拌させてベヘン酸Na溶液を得た。次に上記のベヘン酸Na溶液を水酸化ナトリウム溶液でpH8.1に調整した後に1Mの硝酸銀溶液1.5リットルを7分間かけて加え、さらに20分攪拌した。その後、副生した硝酸ソーダを除く為に、ダイヤフラムポンプ(6)により、毎分20リットルでまずセラミック精密濾過膜(日本ガイシCefilt MF 0.1μm)(8)に送液し、操作圧を0.4MPaとして、硝酸ソーダを濾過させた水と共に除去した。濾過水を1リットル排水したところで、原液タンク(1)に純水を1リットル追加するという操作を繰り返して副生成塩類を除去した。最終的に濾過水の電導度が30μs/cm以下になるようにした。更に原液の濃縮化を行なう為に、純水の添加を中止して濾過をつづけた。最後に、膜内に残留している原液を、加圧エア(5)により、原液タンク(1)内に押し出して回収した。以上の操作によりベヘン酸銀の水系分散物を調製するのに要した時間は約3時間であった。

【0103】比較例1

副生した硝酸ソーダの除去にセラミック限外濾過膜(日本ガイシCefilt UF 分画1万)(8)を用いた以外は実施例1と同様の方法でベヘン酸銀の水系分散物を調製した。これに要した時間は約8時間であった。

【0104】以上、本発明により、高効率でベヘン酸銀の水系分散物を調製することが可能である。

【0105】実施例2

(ハロゲン化銀Aの調製) 水900ml中にイナートゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解して温度35℃、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと(98/2)のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを含む水溶液及びK₂[Ir(NO)Cl₅]を銀1モル当たり1×10⁻⁶モル及び塩化ロジウム塩を銀1モル当たり1×10⁻⁴モルを、pAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で添加した。その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを添加しNaOHでpHを5に調整して平均粒子サイズ0.06μm、単分散度10%の投影直径面積の変動係数8%、[100]面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼ

ラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg7.5に調整して、ハロゲン化銀乳剤を得た。さらに塩化金酸及び無機硫黄で化学増感を行った。

【0106】(ベヘン酸Na溶液の調製) 945mlの純水にベヘン酸32.4g、アラキジン酸9.9g、ステアリン酸5.6gを90℃で溶解した。次に高速で攪拌しながら1.5Mの水酸化ナトリウム水溶液98mlを添加した。次に濃硝酸0.93mlを加えた後、55℃に冷却して30分攪拌させてベヘン酸Na溶液を得た。

【0107】(ベヘン酸銀とハロゲン化銀Aのプレフォーム乳剤PEM-1の調製/本発明) 上記のベヘン酸Na溶液に前記ハロゲン化銀Aを15.1g添加し水酸化ナトリウム溶液でpH8.1に調整した後に1Mの硝酸銀溶液147mlを7分間かけて加え、さらに20分攪拌しその後、精密濾過膜により水溶性塩類を除去し、プレフォーム乳剤PEM-1を得た。水溶性塩類の除去に要した時間は約1時間であった。得られた乳剤中に含まれるベヘン酸銀は平均粒子サイズ0.8μm、単分散度8%の粒子であった。

【0108】(ベヘン酸銀とハロゲン化銀Aのプレフォーム乳剤PEM-2の調製/比較例) 水溶性塩類の除去に限外濾過膜を用いた以外はPEM-1と同様の方法でプレフォーム乳剤PEM-2を調製した。その際、水溶性塩類の除去に要した時間は約5時間であった。

【0109】(本発明感光性乳剤EM-1の調製) プレフォーム乳剤PEM-1を乾燥させ水を取り除いたものにポリビニルブチラール(平均分子量3000)のメチルエチルケトン溶液(17wt%) 544gとトルエン*30

《下引塗布液a-1》

ブチルアクリレート(30重量%)、t-ブチルアクリレート(20重量%)
スチレン(25重量%)、2-ヒドロキシエチルアクリレート(25重量%)
の共重合体ラテックス液(固形分30%) 270g
(C-1) 0.6g
ヘキサメチレン-1, 6-ビス(エチレンウレア) 0.8g
水で1リットルに仕上げる

《下引塗布液b-1》

ブチルアクリレート(40重量%)、スチレン(20重量%)、グリシジルアクリレート(40重量%)の共重合体ラテックス液(固形分30%) 270g
(C-1) 0.6g
ヘキサメチレン-1, 6-ビス(エチレンウレア) 0.8g
水で1リットルに仕上げる

引き続き、下引層A-1及び下引層B-1の上表面に、 8w/m^2 ・分のコロナ放電を施し、下引層A-1の上には、下記下引上層塗布液a-2を乾燥膜厚0.1μmになる様に下引層A-2として、下引層B-1の上には※

《下引上層塗布液a-2》

ゼラチン

*107gを徐々に添加して混合した後に、4000psiで分散させ、本発明感光性乳剤EM-1を調製した。

【0110】(比較感光性乳剤EM-2の調製) PEM-1の代わりにPEM-2を用いた以外は、EM-1と同様の方法で比較感光性乳剤EM-2を調製した。

【0111】(本発明感光性乳剤EM-3の調製) 水を含んだプレフォーム乳剤PEM-1にトルエン107gを添加してプレフォーム乳剤の水層から溶媒層への層転換を行った後、溶媒層及び水層を分離し、水層を除去した。その後、ポリビニルブチラール(平均分子量3000)のメチルエチルケトン溶液(17wt%) 544gを添加して混合した後に分散させ、本発明感光性乳剤EM-3を調製した。

【0112】(比較感光性乳剤EM-4の調製) PEM-1の代わりにPEM-2を用いた以外は、EM-3と同様の方法で比較感光性乳剤EM-4の調製を行った。しかしながら、プレフォーム乳剤にトルエンを添加してプレフォーム乳剤の水層から溶媒層への層転換を行った際、一部ハロゲン化銀が水層側に分離されてしまったので、その後の性能評価は行わなかった。

【0113】(熱現像感光材料DS-1の作製)

〈PET下引済み写真用支持体の作製〉市販の2軸延伸熱固定済みの厚さ100μmのPETフィルムの両面に 8w/m^2 ・分のコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液a-1を乾燥膜厚0.8μmになるように塗設し乾燥させて下引層A-1とし、また反対側の面に下記帯電防止加工下引塗布液b-1を乾燥膜厚0.8μmになるように塗設し乾燥させて帯電防止加工下引層B-1とした。

【0114】

※下記下引上層塗布液b-2を乾燥膜厚0.8μmになる様に帯電防止機能をもつ下引上層B-2として塗設した。

【0115】

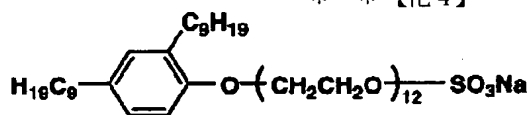
0.4g/m^2 になる重量

25	26
(C-1)	0.2 g
(C-2)	0.2 g
(C-3)	0.1 g
シリカ粒子 (平均粒径 $3 \mu\text{m}$)	0.1 g
水で1リットルに仕上げる	
《下引上層塗布液 b-2》	
(C-4)	60 g
(C-5) を成分とするラテックス液 (固形分 20%)	80 g
硫酸アンモニウム	0.5 g
(C-6)	12 g
ポリエチレングリコール (重量平均分子量 600)	6 g
水で1リットルに仕上げる	

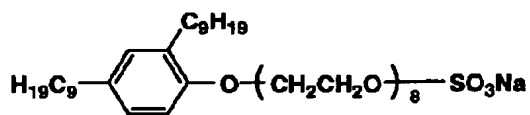
【0116】

* * 【化4】

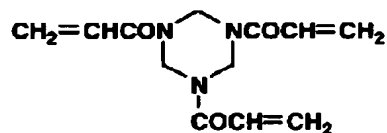
(C-1)



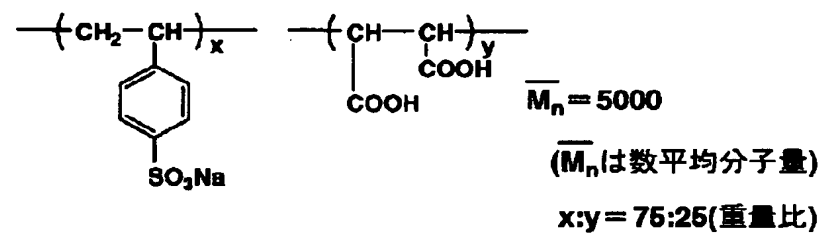
(C-2)



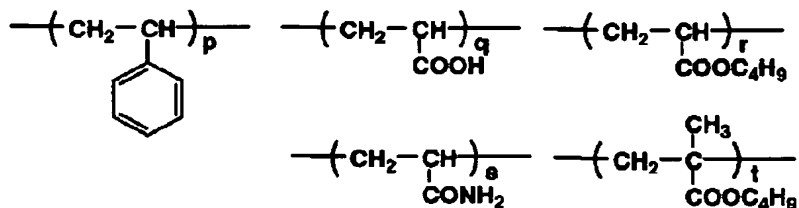
(C-3)



(C-4)



(C-5)

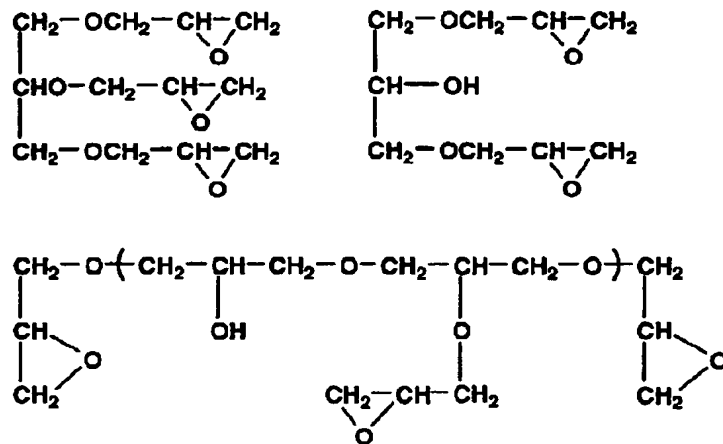


p:q:r:s:t = 40:5:10:5:40 (重量比)

【0117】

【化5】

(C-6)



の3種の混合物

【0118】上記の下引済み支持体の下引乾燥工程において、支持体を140℃で加熱し、その後徐々に冷却した。

【0120】バック面側塗布：以下の組成の液を塗布した。

【0119】前記支持体上に以下の各層を順次形成し、試料を作製した。尚、乾燥は各々60℃、15分間で行*

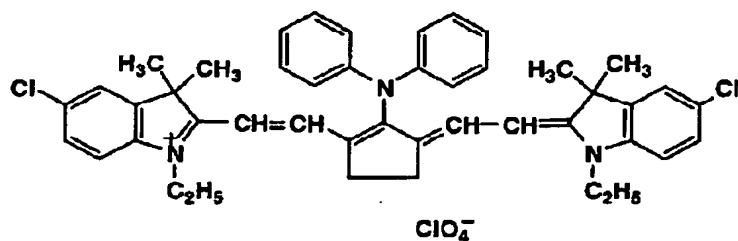
【0121】

酢酸セルロース（10%メチルエチルケトン溶液）	15ml/m ²
染料-B	7mg/m ²
染料-C	7mg/m ²
マツト剤：単分散度15%平均粒子サイズ10μm単分散シリカ	30mg/m ²
C ₉ H ₁₇ -C ₆ H ₄ -SO ₃ Na	10mg/m ²

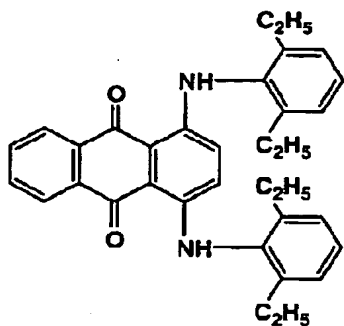
【0122】

【化6】

染料-B



染料-C



【0123】感光層面側塗布

* になる様に塗布した。

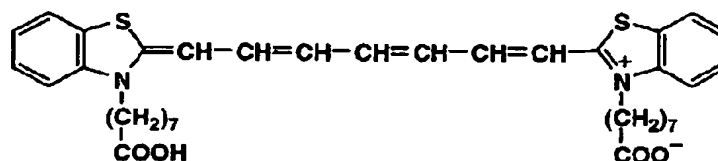
感光層1：以下の組成の液を塗布銀量が2.1g/m² * 【0124】

感光性乳剤 (EM-1)	240g
増感色素-1 (0.1%メタノール溶液)	1.7ml
ピリジニウムプロミドペルプロミド (6%メタノール溶液)	3ml
臭化カルシウム (0.1%メタノール溶液)	1.7ml
カブリ防止剤-2 (10%メタノール溶液)	1.2ml
2- (4-クロロベンゾイル安息香酸 (12%メタノール溶液)	9.2ml
2-メルカプトベンズイミダゾール (1%メタノール溶液)	11ml
トリプロモメチルスルホキノリン (5%メタノール溶液)	17ml
還元剤A-4 (20%メタノール溶液)	29.5ml

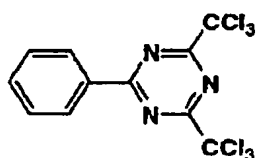
【0125】

【化7】

増感色素-1



カブリ防止剤-2



【0126】表面保護層：以下の組成の液を感光層の上に塗布した。

* 【0127】

アセトン	35 ml/m ²
メチルエチルケトン	17 ml/m ²
酢酸セルロース	2.3 g/m ²
メタノール	7 ml/m ²
フタラジン	250 mg/m ²
4-メチルフタル酸	180 mg/m ²
テトラクロロフタル酸	150 mg/m ²
テトラクロロフタル酸無水物	170 mg/m ²
マツト剤：単分散度10%平均粒子サイズ4 μm単分散シリカ	70 mg/m ²
C ₉ H ₁₇ -C ₆ H ₄ -SO ₃ Na	10 mg/m ²

(熱現像感光材料DS-2、3の作製) EM-1の代わりにEM-2、3をそれぞれ用いた以外はDS-1と同様の方法で熱現像感光材料DS-2、3の作製を行った。

【0128】(熱現像感光材料の性能評価)

＜写真性能の評価＞820 nmダイオードを備えたレーザ感光計で感光材料を露光した後、写真材料を120℃で15秒間処理(現像)し、得られた画像の評価を濃度計により行った。測定の結果は、D_{min}、感度(D_{min}より1.0高い濃度を与える露光量の比の逆数)で評価した。D_{min}については値が小さい程良く、感度は試料No. 1の感度を100として相対感度で示した。

※

ランク	評価基準
5	全く問題ない色調
4	実技上問題の無い色調

※ 【0129】＜経時保存性の評価＞感光材料を下記条件で7日間保存した後、120℃で15秒間処理(現像)し、得られた画像の評価を濃度計により行い、条件AでのD_{min}と条件BでのD_{min}の差(D_{min}(B) - D_{min}(A))を求めた。結果を表1に示す。

【0130】

条件A 25℃55%RH

条件B 40℃80%RH

＜画像保存性の評価＞写真性能の評価と同様の処理をした試料を55℃55%RHで7日間遮光保存した後、色調を観察し、下記基準に基づき、評価した。

【0131】

- 3 僅かに黄色味を帯びているが、問題ない色調
 2 不快な色調であり、問題となる可能性がある色調
 1 明らかに顕著な変化が認められ、実技上問題となる色調

＜現像安定性の評価＞ 820nmダイオードを備えたレーザー感光計で感光材料を露光した後、感光材料を115℃、及び125℃で15秒間処理（現像）し、得られた画像を濃度計で測定した。評価を感度（Dminより1.0高い濃度を与える露光量の比の逆数）の変動幅で*

* 行い、試料No. 1の感度変動幅を100とした場合の相対値で表した。
 【0132】以上の結果を第1表に示す。
 【0133】
 【表1】

試料 No.	熱現像 感光材料	写真性能		経時保存性	画像保存性 色調変化	現像安定性	備考
		Dmin	感度				
1	DS-2	0.38	100	0.50	1	100	比較
2	DS-1	0.23	200	0.25	5	65	本発明
3	DS-3	0.20	215	0.23	5	60	本発明

【0134】表1より、本発明により調製した有機銀塩を用いた熱現像感光材料は写真性能、経時保存性、画像保存性、現像安定性に優れることが明らかである。

【0135】

【発明の効果】精密濾過膜を用いた脱塩法により、従来に比べ短時間に容易に有機銀塩を得ることができ、それを用いた熱現像感光材料は経時保存性、画像保存性、現像安定性に優れるものであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機銀塩分散物を調製するための装置である。

【符号の説明】

- ※ 1 原液タンク
 2 攪拌機
 3 純水又はアルカリ水溶液添加ライン
 4 恒温槽
 5 加圧エアー
 6 ポンプ
 7 収納バルブ
 8 精密濾過膜をセットした濾過装置
 9, 10, 11 圧力計
 12 圧力調整バルブ
 13 伝導度計

※

【図1】

